

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-192762

(43) 公開日 平成7年(1995)7月28日

(51) Int.Cl.⁵

H 0 1 M 10/40

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

A

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平5-347731

(22) 出願日 平成5年(1993)12月24日

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 藤田 茂

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

(74) 代理人 弁理士 田治米 登 (外1名)

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【要約】

【目的】 非水電解液二次電池の非水溶媒として、ハロゲン原子含有非水溶媒を使用することにより、引火点や沸点、更に難燃性の程度を向上させ、且つ電池の高負荷特性、低温特性、サイクル特性を向上させる。

【構成】 リチウムをドーブ・脱ドーブできる負極と、正極と、非水溶媒に電解質が溶解した非水電解液とを備えた非水電解液二次電池において、非水電解液の非水溶媒として式(1)

【化1】 XCOOR (1)

(式中、Xはハロゲン原子であり、そしてRはハロゲン原子で置換されてもよい炭素数1~5のアルキル基である) で表されるハロゲン化脂肪酸エステルを使用する。

(2)

特開平7-192762

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウムをドーブ・脱ドーブできる材料、金属リチウム又はリチウム合金からなる負極と、正極と、非水溶媒に電解質が溶解した非水電解液とを備えた非水電解液二次電池において、非水電解液の該非水溶媒が式(1)



(式中、Xはハロゲン原子であり、そしてRはハロゲン原子で置換されてもよい炭素数1～5のアルキル基である)で表されるハロゲン化脂肪酸エステルを含有すること

を特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項2】 正極が、Liと一種以上の遷移金属原子とからなる複合酸化物からなる請求項1記載の非水電解液二次電池。

【請求項3】 リチウムをドーブ・脱ドーブできる負極が、炭素材料から形成されている請求項1又は2記載の非水電解液二次電池。

【請求項4】 非水溶媒として、環状エステルを更に含有する請求項1～3のいずれかに記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、非水電解液二次電池に関する。より詳しくは、本発明は、リチウムをドーブ・脱ドーブできる炭素材料、金属リチウム又はリチウム合金を負極とし、リチウムと遷移金属との複合酸化物を正極とする、高負荷特性、低温特性、サイクル特性、低引火性に優れた非水電解液二次電池に関する。

【0002】

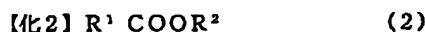
【従来の技術】 近年、カメラ一体型VTR、携帯電話、ラップトップコンピューター等の新しいポータブル電源として、従来のNi-Cd二次電池や鉛二次電池に比べ、軽量で高容量且つ高エネルギー密度のリチウム二次電池が特に注目されている。

【0003】 従来より、リチウム二次電池の非水電解液の非水溶媒としては、負荷特性、サイクル特性を考慮して、高い誘電率を有し且つ比較的安定な炭酸プロピレン(PC)と、低粘度の1,2-ジメトキシエタン(DME)との混合溶媒を使用することが提案されている。このような混合溶媒を使用することにより、リチウム二次電池の高負荷特性と低温特性が改善されている。

【0004】 しかし、PCとDMEとの混合溶媒を使用した非水電解液二次電池は、DMEの耐酸化性が十分でないために充電状態で保存した場合に容量劣化の程度が大きく、また高温(例えば40℃)でのサイクル寿命が十分でないという問題があった。

【0005】 このため、PCと併用する有機溶媒として、DMEに代えて炭酸ジエチル(DEC)を使用することや、あるいは式(2)

【0006】



(式中、 R^1 、 R^2 はいずれも CH_3 、 C_2H_5 、 C_3H_7 、及び C_4H_9 から選ばれるアルキル基である。)で表されるカルボン酸エステルを使用することが提案されている(特開平4-284374号公報)。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、非水電解液二次電池の非水溶媒としてDECとPCとの混合溶媒を使用した場合、電解液の導電率が未だ十分とはいえず、従って、高負荷での電池容量や低温での電池容量が十分ではないという問題があった。

【0008】 また、式(2)のカルボン酸エステルとPCとの混合溶媒に関し、低温(例えば0℃)での高負荷充放電特性やサイクル特性を改善する点からは、式(2)のカルボン酸エステルとして、分子量が小さく沸点の低い低級カルボン酸エステル、例えば酢酸メチルエステルを使用することが考えられる。しかし、酢酸メチルエステルは沸点が比較的低いために高温特性が十分でなく、また、引火点が低く安全性の点で問題がある。

【0009】 そこで、低級カルボン酸エステルの引火点や沸点を上昇させ、更にそれに難燃性を付与するために、低級カルボン酸エステルのアシル基側に塩素原子などのハロゲン原子を導入することも考えられる。しかし、クロロ又はプロモ酢酸アルキルエステルなどは、リチウムに対する反応性が高く、非水リチウム二次電池の電解液溶媒として使用できるものではない。

【0010】 本発明は以上のような従来技術の課題を解決しようとするものであり、非水電解液二次電池の非水溶媒として、特定のハロゲン原子含有非水溶媒を使用することにより、引火点や沸点、更に難燃性の程度を向上させ、且つ電池の高負荷特性、温度特性、特に低温特性、更にサイクル特性を向上させることを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、脂肪酸エステルのハロゲン化物が、耐酸化還元性に優れ、しかも予想外にも非水リチウム二次電池内でリチウムと実質的に反応せず、更に二次電池の高負荷特性、低温特性、サイクル特性を向上させることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0012】 即ち、本発明は、リチウムをドーブ・脱ドーブできる材料、金属リチウム又はリチウム合金からなる負極と、正極と、非水溶媒に電解質が溶解した非水電解液とを備えた非水電解液二次電池において、非水電解液の該非水溶媒が式(1)

【0013】



(式中、Xはハロゲン原子であり、そしてRはハロゲン原子で置換されてもよい炭素数1～5のアルキル基である)で表されるハロゲン化脂肪酸エステルを含有すること

50

を特徴とする非水電解液二次電池を提供する。

(3)

特開平7-192762

3

【0014】以下、本発明を詳細に説明する。

【0015】本発明の非水電解液二次電池においては、式(1)のハロゲン化ギ酸エステルを非水電解液の非水溶媒として使用する。このハロゲン化ギ酸エステルを使用する意義を以下に説明する。

【0016】従来から、式(1)中のXが水素原子である通常のギ酸エステルは、リチウムに対する反応性が高く、非水電解液の非水溶媒として用いることは不可能とされていた。また、クロロ酢酸アルキルエステルなどのように、カルボン酸のアシル基側にハロゲン原子が導入された化合物も、リチウムに対する反応性が高く、非水電解液の非水溶媒として用いることは不可能とされていた。

【0017】このような事実があるにもかかわらず、ギ酸エステルのアシル基側(即ち、ホルミル基側)にハロゲン原子を導入した式(1)の化合物が、予想外にも、非水リチウム二次電池内でリチウムと実質的に反応しないのである。しかも、式(1)のハロゲン化ギ酸エステルそれ自身は、対応するギ酸エステルよりも引火点、沸点が上昇し、更には難燃性の度合いも高く、更に耐酸化還元性に優れている。加えて、式(1)のハロゲン化ギ酸エステルを非水溶媒として使用すると、非水電解液二次電池の高負荷特性、低温特性、サイクル特性を向上させることができる。

【0018】以上の点から、本発明においては、式(1)のハロゲン化ギ酸エステルを化合物を、非水電解液二次電池の非水溶媒として使用する。

【0019】なお、式(1)のハロゲン化ギ酸エステルの式中、Xはハロゲン原子であり、例えば、フルオロ、クロロ、ブロモを例示することができる。中でも、クロロが高負荷特性及び高難燃性の点で好ましい。また、Rは炭素数1~5のアルキル基であり、例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、イソブチル、ペンチルなどを例示することができる。これらのアルキル基には、難燃性を向上させる等の目的で、一つ以上のハロゲン原子、例えばフルオロ、クロロ、ブロモを導入してもよい。

【0020】ここで、非水溶媒としては、式(1)のハロゲン化ギ酸エステルの1種を使用してもよく、複数種を混合して使用してもよい。また、式(1)のハロゲン化ギ酸エステルの他に、炭酸プロピレン(PC)、炭酸エチレン(EC)、γ-ブチロラクトン等や、低粘度溶媒である1,2-ジメトキシエタン(DME)、2-メチルテトラヒドロフラン(2-MeTHF)、炭酸ジメチル(DMC)、炭酸メチルエチル(MEC)、炭酸ジエチル(DEC)等を混合して使用してもよい。なかでも、PCと式(1)のハロゲン化ギ酸エステルとを併用することが高負荷特性の点で好ましい。

【0021】非水電解液を調製するにあたり、上記のような非水溶媒に溶解させる電解質としては特に限定はな

4

く、従来のリチウム二次電池と同様にすることができ。例えば、 $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 等を使用でき、このうち特に $LiPF_6$ や $LiBF_4$ を使用することが好ましい。

【0022】本発明において、正極には、電池容量を向上させ、エネルギー密度を高める点から、正極活性物質として、リチウムと1種以上の遷移金属の複合酸化物を使用することが好ましい。例えば、 Li_xMO_x (式中、Mは1種以上の遷移金属を表し、xは電池の充放電状態によって異なり、通常 $0.05 \leq x \leq 1.10$ である)を主体とする活性物質からなるものを好ましく使用することができる。この場合、特に遷移金属Mとして、Co、Ni、Mnの少なくとも1種を使用することが好ましい。ここで、遷移金属MがMnである場合、 Li_xMnO_x 、 Li_xMnO_2 のいずれも使用することができる。なお、このような複合酸化物から正極を形成するに際しては、公知の導電剤や結着材等を添加することができる。

【0023】一方、負極は、リチウムをドーブ・脱ドーブできる材料、金属リチウム又はリチウム合金を使用し構成する。リチウムをドーブ・脱ドーブできる材料としては、例えば、熱分解炭素類、コークス類(ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークス等)、グラファイト類、ガラス状炭素類、有機高分子化合物焼成体(フェノール樹脂、フuran樹脂等を適当な温度で焼成し炭素化したもの)、炭素繊維、活性炭等の炭素材料、あるいはポリアセチレン、ポリビニール等のポリマー等を使用することができる。リチウム合金としては、例えば、リチウム-アルミニウム合金等を使用することができる。

【0024】このうちサイクル特性を向上させる点から炭素材料を使用することが好ましく、炭素材料の中でもグラファイト類を使用することが、エネルギー密度を向上させることもできるので好ましい。

【0025】また、このような炭素材料から負極を形成するに際しては、公知の結着材等を添加することができる。

【0026】本発明の電池は、電池形状については特に限定されることはない。円筒型、角型、コイン型、ボタン型等の種々の形状にすることができる。

【0027】

【作用】この発明の非水電解液二次電池においては、非水電解液を構成する非水溶媒に、式(1)のハロゲン化ギ酸エステルを含有させる。従って、非水電解液二次電池の高負荷特性、低温特性、サイクル特性が向上する。また、非水電解液の引火点や沸点が上昇し、難燃性も向上する。

【0028】

【実施例】以下、この発明を実施例により具体的に説明

(4)

特開平7-192762

5

する。

【0029】実施例1〜4及び比較例1

図1は、実施例及び比較例において作製した非水電解液二次電池の断面図である。この電池は、負極集電体9に負極活物質を塗布してなる負極1と、正極集電体10に正極活物質を塗布してなる正極2とを、セパレーター3を介して巻き回して巻回体を形成し、この巻回体とその上下に絶縁板4を載置された状態で電池缶5に収容された構造を有する。ここで、電池缶5には、電池蓋7が封口ガasket6を介してかしめられて取り付けられており、負極リード11を介して負極1が電池缶5の底部に電気的に接続され、正極リード12と電流遮断薄板8とを介して正極2が電池蓋7に電気的に接続されている。

【0030】実施例及び比較例において、リチウムをドープ・脱ドープできる負極1を以下に説明するように作製した。

【0031】まず、出発原料として石油ピッチを使用し、これに酸素を含む官能基を10〜20%導入（いわゆる酸素架橋）した。次に、酸素架橋した石油ピッチを、不活性ガス気流中で1000℃で焼成し、ガラス状炭素様の難黒鉛炭素材料を得た。この材料についてX線解析測定を行ったところ、(002)面の面間隔は、3.76オングストロームであり、真密度は1.58g/cm³であった。

【0032】次に、この難黒鉛炭素材料を平均粒径10μmに粉砕し、この粉末90重量部とポリフッ化ビニリデン(PVDF)10重量部とを混合して負極合剤を調製し、これをN-メチル-2-ピロリドンに分散させて負極合剤スラリーを調製した。そして、このスラリーを負極集電体9である厚さ10μmの帯状の銅箔の両面に均一に塗布し、乾燥し、ロールプレス機で圧縮成形して負極1を作製した。

【0033】次にLiと一種以上の遷移金属原子とからなる複合酸化物からなる正極2を以下に説明するように作製した。

*【0034】まず、正極活物質としてのLiCoO₂を、炭酸リチウムと炭酸コバルトとを0.5:1のモル比で混合し、空気中で900℃の温度で5時間焼成することにより調製した。得られたLiCoO₂91重量部、導電剤としてのグラファイト6重量部及び結着剤としてのPVDF3重量部を混合して正極合剤を調製し、これをN-メチル-2-ピロリドンに分散させて正極合剤スラリーを調製した。そして、このスラリーを正極集電体10である厚さ20μmの帯状のアルミニウム箔の両面に均一に塗布し、乾燥し、ロールプレス機で圧縮成形して正極2を作製した。

【0035】このようにして得られた負極1と正極2とを、セパレーターとしての25μm厚の微孔性ポリプロピレンフィルムを介して渦巻き型に多数回巻き回すことにより巻回体を作製した。

【0036】この巻回体を、予め内部に絶縁板4が挿入された、ニッケルメッキが施された鉄製の電池缶5に収納した。そして負極1の集電を取るためにニッケル製の負極リード11の一端を負極1に圧着し、他端を電池缶5に溶接した。また、正極2の集電をとるためにアルミニウム製の正極リード12の一端を正極2に取り付け、他端を電池内圧に応じて電流を遮断する電流遮断用薄板8を介して電池蓋7に電気的に接続した。

【0037】このように組み立てた電池缶5の中に、PC(ポリプロピレンカーボネート)50容量%と表1に示すハロゲン化脂肪酸エステル50容量%とからなる非水混合溶媒にLiPF₆(1モル/l)を溶解させた非水電解液を注入した。そして、アスファルトを塗布した絶縁封口ガasket6を介して電池缶5と電池蓋7とを互いにかしめあわすことにより、電池蓋7を電池缶5に固定した。これにより、直径18mmで高さ65mmの実施例及び比較例の円筒型非水電解液電池を作製した。

【0038】

【表1】

ハロゲン化脂肪酸エステル

実施例1	クロロギ酸エチル
2	フルオロギ酸プロピル
3	クロロギ酸1, 1, 1-トリクロロエチル
4	クロロギ酸1, 1, 1-トリフルオロエチル
比較例1	炭酸ジエチル

得られた実施例及び比較例の各非水電解液二次電池について、高負荷特性、低温特性及びサイクル特性を以下に示すように試験、評価した。

【0039】高負荷特性試験

まず、充電を、温度20℃、上限電圧4.2V、1A定電流、2.5時間という条件で行った。次に放電を、温度20℃、500mA定電流、終止電圧2.5Vという条件で行った。この充放電サイクルを9回行った。そして、同じ条件で充電を行った後に、比較的高負荷である

1A定電流で放電を行った。この時の放電容量(mAh)を表2に示す。

【0040】低温特性試験

高負荷特性試験と同じ充放電サイクルを9回行った。そして、同様に充電した後、温度0℃で比較的高負荷である1A定電流で放電を行った。この時の放電容量(mAh)を表2に示す。

【0041】サイクル特性

高負荷特性試験と同じ充放電サイクルを100回行い、

(5)

特開平7-192762

7

8

100サイクル目の放電容量 (mAh) を測定した。その * を求めた。その結果を表2に示す。
 して、1サイクル目の放電容量 (mAh) に対する、1 【0042】
 00サイクル目の放電容量の比率 (容量保持率 (%)) * 【表2】

電池	高負荷特性試験 (mAh)	低温特性試験 (mAh)	サイクル特性 (%)
実施例1	1047	880	92.4
2	1031	857	92.1
3	1019	841	91.7
4	1006	825	91.8
比較例1	998	809	91.5

表2に示したように、ハロゲン化ギ酸エステルを非水溶
 媒として使用した本発明の非水電解液二次電池は、高負
 荷特性、低温特性及びサイクル特性に優れていた。

【0043】

【発明の効果】本発明によれば、非水電解液二次電池の
 高負荷特性、低温特性、サイクル特性を向上させること
 ができる。また、非水電解液の引火点や沸点を上昇させ
 ることができる。また、難燃性の程度を向上させること
 ができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】非水電解液二次電池の断面図である。

【符号の説明】

- 1 負極
- 2 正極
- 3 セパレーター
- 4 絶縁板
- 5 電池缶
- 6 封口ガスケット
- 7 電池蓋
- 8 電流遮断用薄片
- 9 負極集電体
- 10 正極集電体
- 11 負極リード
- 12 正極リード

【図1】

